УДК 544.1 doi: 10.33609/2708-129X.88.05.2022.37-68

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ НЕКАРБОНІЗОВАНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Є. О. Коломієць*, Ю. С. Дзязько

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
**e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Проведено літературний аналіз джерел, у яких описано некарбонізовані рослинні матеріали (зокрема, целюлозу з різних рослин та її похідні) як сорбенти на токсичні йони (Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} тощо) та органічні сполуки, в тому числі нафтопродукти. Перевага рослинної некарбонізованої сировини та сорбційних матеріалів на її основі – це легкість отримання з дешевих та доступних рослинних матеріалів (часто з сільськогосподарських відходів), при цьому поглинуті нафтопродукти можна відокремити від таких сорбентів пресуванням, а сорбенти використати повторно. Недоліком є різний склад, залежно від регіону зростання. Використання недорогих матеріалів як матриці для композиційного сорбенту дозволяє широко використовувати такий матеріал для доочищення та/або як основний метод очищення водних розчинів для потреб споживачів. Зокрема, проаналізовано додавання неорганічних дрібнодисперсних сполук (зокрема, оксидів графену) та органічних модифікаторів до некарбонізованої рослинної сировини для функціоналізації її поверхні.

Модифікування поверхні надає сорбенту гідрофобних властивостей та/або призводить до отримання композиційного сорбенту, що має вищу сорбційну ємність (порівняно з немодифікованими сорбентами) відносно цільових забруднюючих речовин. У ролі модифікаторів автори досліджень пропонують використовувати жирні кислоти, оксид цинку, полісилоксани, триметиламін та інші сполуки. Також розглянуто вплив пористої структури целюлози на її властивості як елемента композиційного сорбенту. Наявність функціональних груп у рослинних матеріалах, зокрема у біополімерах, дозволяє застосовувати їх як дешеві аніонообмінники. Для збільшення кількості іонообмінних груп автори досліджень пропонують функціоналізувати поверхню, що призводить до збільшення кількості, наприклад, сульфогруп, що в свою чергу збільшує іонообмінну ємність такого іонообмінного матеріалу чи композиту на його основі.

При застосуванні модифікованих гідрофобних біосорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь є можливою регенерація сорбентів механічним шляхом, тобто безреагентним способом. Це надає можливість багаторазового використання біосорбентів з однієї сторони, та якомога повного вилучення цінних продуктів – сорбованих вуглеводнів.

Ключові слова: некарбонізований рослинний матеріал, сорбція, наночастинки, композиційний сорбент.

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

ВСТУП. Найбільш розповсюдженим способом очищення стоків комунальних та промислових підприємств від забруднень є біологічний метод з використанням активного мулу [1]. Проте найпростіші: грибки, водорості тощо, які містяться у мулі, є дуже чутливими до наявності у воді речовин, які сприяють їхньому неконтрольованому розмноженню, або токсичних сполук, які є шкідливими для них. У першому випадку постає проблема утилізації надлишку активного мулу, а у другому – його деградації. Саме тому за наявності у воді речовин, які негативним чином впливають на мул, доцільним є застосування методів розділення, найбільш розповсюдженими з яких є: хімічне осадження [2, 3], мембранна фільтрації [4, 5], іонний обмін та адсорбція [6, 7], коагуляція з подальшою адсорбцією іонних та молекулярних компонентів на скоагульованих частинках [8, 9].

За винятком коагуляції, яка пов’язана з використанням значної кількості реагентів та їхньою незворотною втратою, вказані методи застосовують здебільшого для очищення відносно невеликих об’ємів води. Хімічне осадження, яке у багатьох випадках потребує агресивних реагентів, може бути застосованим не для всіх речовин і не забезпечує зниження вмісту небажаних компонентів до гранично допустимої концентрації. Для мембранної фільтрації, особливо за великих тисків, необхідними є коштовні матеріали та обладнання.

Видалення небажаних компонентів з води методами адсорбції та іонного обміну пов’язано з використанням адсорбційних матеріалів, як правило, синтетичних і достатньо коштовних. Серед полімерних сорбентів найпоширенішими є іонообмінні смоли, а серед неорганічних – фосфати та оксиди багатовалентних металів, а також активоване вугілля. Для надання сорбентам певних властивостей або для посилення вже наявних використовують органо-неорганічні матеріали: до поверхні неорганічних сорбентів прививають функціональні групи [10], отримують матеріали типу ядро – оболонка [11] та органо-неорганічні полімери [12], де неорганічні фрагменти вбудовані до основного ланцюга або прищеплені до нього. Іншим підходом є введення до попередньо сформованої полімерної матриці частинок неорганічного іоніту – як правило, в ролі матриці використовують комерційні іонообмінні смоли [13–17] (аналогічний підхід застосовують й для мембран, призначених для електро- [18] та баромембранного [19] розділення). Застосовують також неорганічні композити [20–22], зокрема й такі, які містять новітні вуглецеві наноматеріали [21, 22].

Методи адсорбції та іонного обміну можна адаптувати й до великих об’ємів води, що потребує очищення. Для цього доцільно використовувати доступні та дешеві “low cost” матеріали, серед яких особливе місце займають рослинні відходи сільськогосподарського виробництва, основу яких становить целюлоза [23, 24]. Їхня перевага полягає не лише у дешевизні та доступності, але й у можливості використання їх за мінімального попереднього оброблення, що не передбачає карбонізацію, яка, зазвичай, потребує високотемпературного термооброблення [25] або застосування агресивних реагентів [26]. Для покращення сорбційних властивостей целюлозу модифікують різними наповнювачами.

Мета цього огляду – встановлення впливу хімічного оброблення та модифікування на функціональні властивості некарбонізованих сорбентів, отриманих з рослинної сировини.

Целюлоза рослинного походження

Целюлозу було відкрито Ансельмом Пайеном у 1838 році. Він вперше виділив цю речовину з деревини та встановив її хімічну формулу $(C_6H_{10}O_5)n$. Целюлоза є основною складовою клітинних стінок рослин – саме ця речовина забезпечує їхню механічну міцність. Цей біополімер складається з лінійних ланцюгів від кількох сотень до багатьох тисяч ланцюгів D-глюкози, які по черзі обертаються [27–30] (рис. 2). З'єднання фрагментів глюкози забезпечує β(1→4)-глікозидний зв'язок. Це відрізняє целюлозу від інших біополімерів, таких як крохмаль глікоген, для яких притаманні α(1 → 4)-глікозидні зв'язки. На відміну від інших полісахаридів, макромолекули яких скручені, конформації макромолекул целюлози є переважно видовженими.

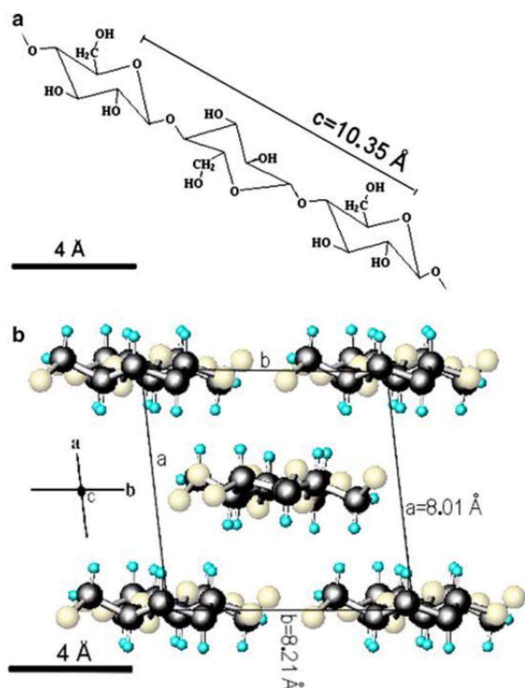


Рис. 1. Фрагменти, які повторюються в макромолекулі целюлози уздовж осей c (a), a та b (б) [30]. Відтворено за дозволом видавництва Springer.

Fig. 1. Fragments that repeat in the cellulose macromolecule along the c (a), a, and b (b) axes [30]. Reproduced with permission from Springer.

Для рослинної целюлози притаманна ієрархічна будова (рис. 2 [29]). Макромолекули утворюють мікрофібрили, діаметр яких становить 3–10 нм, а довжина – 50–60 нм і більше. Вони являють собою паракристалічні ансамблі з кількох окремих макромолекул (близько 36 у судинних рослин) [28]), які пов'язані між собою водневими зв'язками та силами Ван дер Ваальса. Діаметр мікрофібрил становить 30–150 нм. Мікрофібрили утворюють макрофібрили, діаметр яких становить кілька десятків нанометрів. Поперечне зшивання мікрофібрил у макрофібрилах забезпечується гліканами (геміцелюлозою) та пектинами. Нарешті, макрофібрили упаковані у волокна.

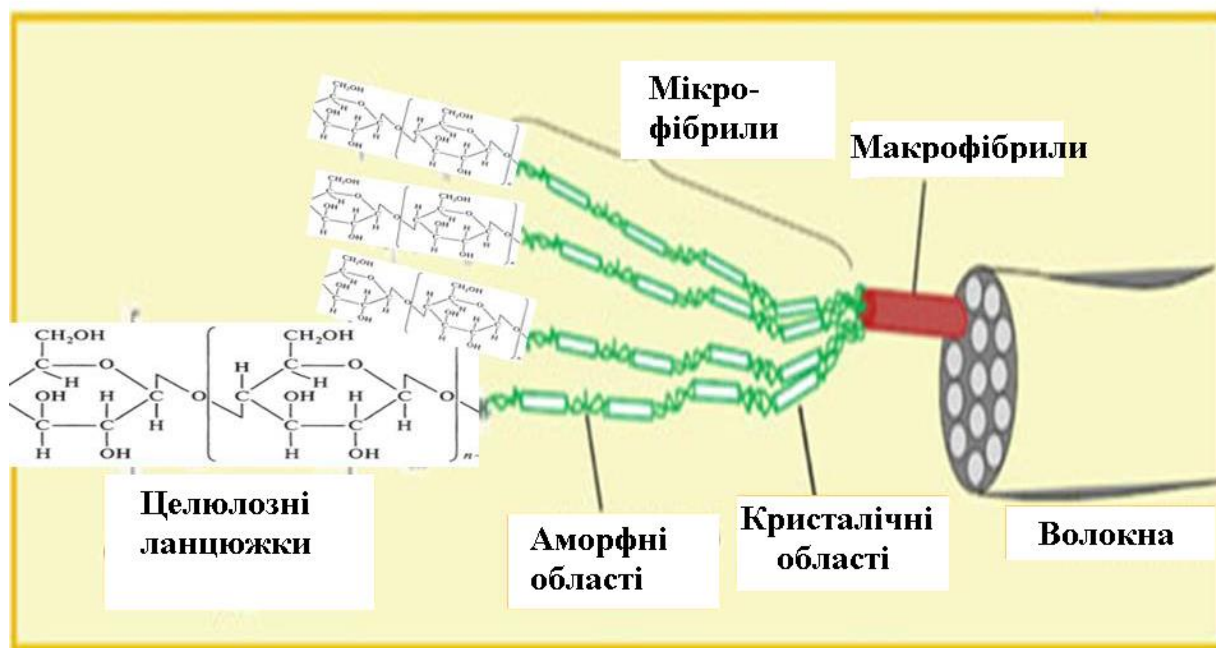


Рис. 2. Ієрархічна будова целюлози [29]. Відтворено та адаптовано з дозволу видавництва Springer.

Fig. 2. Hierarchical structure of cellulose [29]. Reproduced and adapted with permission from Springer.

Мікрофібрили включають кристалічні та аморфні області, які чергуються. Кристалічність реалізується лише всередині нанорозмірних мікрофібрил; на периферії розташування макромолекул стає більш хаотичним. Целюлоза у вищих рослин кристалізується в моноклінній сингонії (просторова група P21), полімерні ланцюги розташовані уздовж осі c (див. рис. 1).

Рослинна целюлоза містить велику кількість домішок, основними з яких є геміцелюлоза, пектин та лігнін (табл. 1) [30]. Кристалічність, яку обчислюють як масову частку кристалічних областей у чистій целюлозі, є досить низькою, за винятком конопляних волокон. Цікаво, що для сільськогосподарських культур виявлено високу кристалічність на відміну від деревини. Як правило, кристалічність деревної сировини становить 40–50% [31]. Слід підкреслити низький ступінь кристалічності харчової добавки – комерційної целюлози Авіцель [30]. Цей тип целюлози позиціонують як кристалічний матеріал. Проте згідно [32], його кристалічність знаходиться у межах 37–93%.

Багаторівнева структура рослинної целюлози зумовлює особливості її пористої структури. Це питання розглянуто далі.

Таблиця 1
Table 1.

Вміст компонентів (мас. %) у целюлозі рослинного походження та її кристалічність (на основі даних [30])

Content of components (wt.%) in cellulose of plant origin and its crystallinity (based on data [30]).

Сировина	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін	Пектин	Віск	Мінерали	Кристалічність
Кукурудзяні качани	33	28	13	1	3	7	100
Ялина норвезька	52	23	22	3	0	0	67
Конопляні волокна	65	11	5	5	0	4	96
Фільтрувальний папір	88	7	0.3	2	0	0	68
Целюлоза Авіцель	91	4	0.3	1	0	0	47

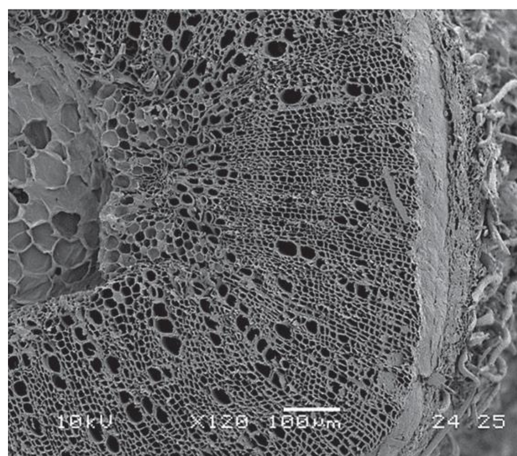
Пориста структура целюлози

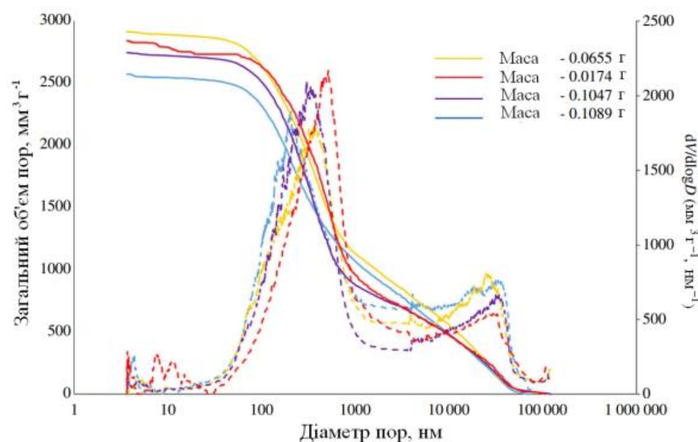
Сировина, яку використовують як основу (або ключовий компонент композиційного сорбенту), повинна відповідати таким вимогам: доступність, відтворюваність фізико-хімічних властивостей від однієї партії сировини до іншої, а також стійкість при хімічному обробленні. До фізико-хімічних характеристик, які відіграють визначальну роль у синтезі композитів, перш за все відносять пористість целюлози, оскільки частинки модифікатора осаджують саме у порах.

Для рослинної целюлози характерною є наявність пор у широкому діапазоні: від мікропор до порожнин мікронних розмірів – останні помітні на СЕМ-зображенні (рис. 3 а), яке було отримано для стебла коноплі [33]. Пори розміром від 10 мкм притаманні основній тканині паренхімі, яка нагадує мереживо. Порожнини мікронних розмірів видно на диференційному розподілі пор за радіусами (рис. 3 б).

Менші пори відносять до інших тканин: епідермісу, провідних тощо. Враховуючи неоднорідність пористої структури різних тканин, порограми зразків стебел різної маси повністю не відтворюються, хоча мають схожий вигляд. Слід зазначити, що проблему відтворюваності пористості та інших фізико-хімічних характеристик рослинної сировини можна частково вирішити за рахунок вивчення та корегування факторів, які впливають на ріст і розвиток рослин: фізико-хімічного аналізу ґрунту, добрив, води та повітря. В сучасних умовах ці параметри можуть бути контрольованими для відтворювання з року в рік. Проте важливим фактором, який впливає на фізико-хімічні характеристики рослинної сировини, зокрема на пористість, є, безсумнівно, погодні умови, які контролювати

неможливо. Тому повна відтворюваність складу композитів на основі целюлози є проблематичною, адже частинки модифікатора осаджуються саме у порах. Окрім цього, у порах знаходяться домішки, які можуть частково блокувати введення розчину, з якого осаджується модифікатор, до мезо- та мікропор. Проте ці недоліки компенсуються дешевизною та доступністю рослинної сировини, більш того, добавки можна видалити за попереднього хімічного оброблення.



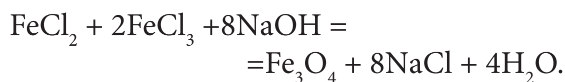


а б

Рис. 3. СЕМ-зображення (а) стебла коноплі та розподіли пор за радіусами (б), отримані для зразків різної маси. Адаптовано з [33]

Fig. 3. SEM images (a) of hemp stems and pore distributions by radii (b) obtained for samples of different weights. Adapted from [33].

Так, наприклад, магнітні частинки Fe_3O_4 можна осадити як на макрофібрилах (рис. 4 а [34]), так і на волокнах (рис. 4 б [35]). У першому випадку осадження з розчину, що містив Fe(II) та Fe(III), проводили розчином сечовини за кімнатної температури [35], а у другому – NaOH за 50 °C в атмосфері азоту [34]. Осадження відбувалося згідно реакції:

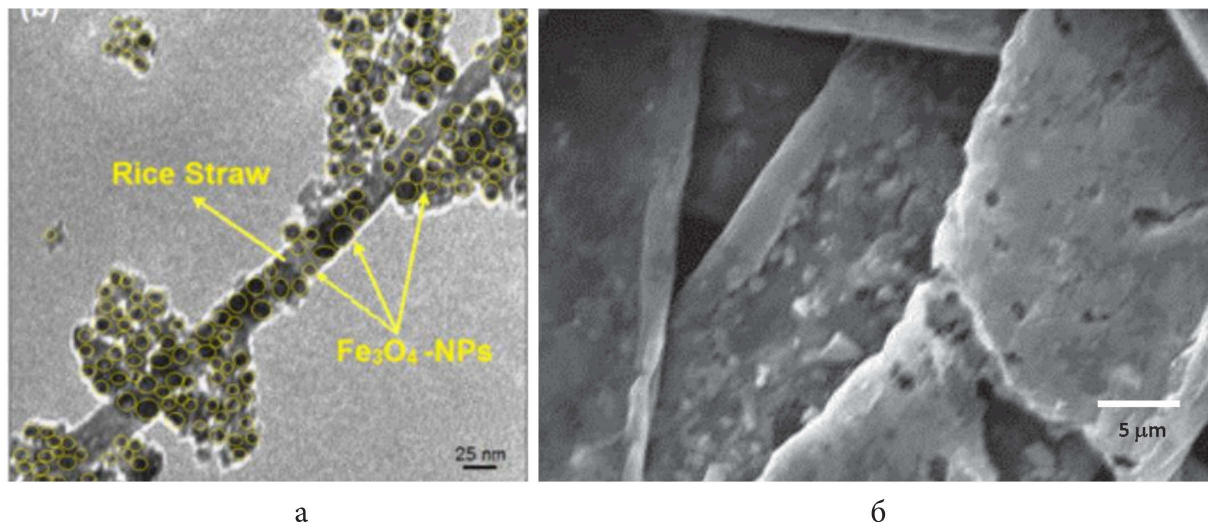


$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH = \\ = Fe_3O_4 + 8NaCl + 4H_2O.$$

Отримані композити висушували за 60 °C [35] або за кімнатної температури [34]. Частинки магнетиту зумовлювали таку важливу властивість композитів, як легкість видалення з води, особливо за присутності дрібнодисперсних частинок інших речовин.

Синтезовано композити целюлози, отриманої з пшеничної соломи, з поліакриловою кислотою [36], з рисової соломи – з сополімером акрилової кислоти зі стиролом та бутадієном [37], а також з поліетиленом [38]. Відзначено високу міцність ниток, виготовлених із композитів, тому запропоновано використовувати солому як добавку до полімерів для здешевлення ви-

робів із них. Композити на основі рослинної целюлози з бентонітом запропоновано використовувати як добавки до асфальту [39]. У [36] зазначається, що композит біополімер-синтетичний полімер може виявляти адсорбційні властивості (це відображено навіть у назві статті), але відповідні експериментальні дані не наведено. Проте низку робіт присвячено вивченню саме адсорбційної поведінки композитів на основі целюлози рослинного походження.



а б

Рис. 4. Осадження частинок магнетиту на поверхні мікрофібрил [34] (дозвіл на публікацію рисунку від видавництва MDPi не вимагається) (а) та волокон (б) целюлози (адаптовано з [35])

Fig. 4. Deposition of magnetite particles on the surface of microfibrils [34] (permission to publish the drawing from MDRi publishing house is not required) (a) and cellulose fibers (b) (adapted from [35]).

Загалом сорбенти, виготовлені з рослинної сировини, можна поділити на декілька класів (рис. 5). Найбільш розповсюдженим способом виготовлення сорбентів із рослинної сировини є карбонізація, у цьому випадку кінцевим продуктом є біовугілля [40–42]. Карбонізація потребує спеціальних умов: високих температур та інертної атмосфери. Окрім цього, низька механічна міцність активованого вугілля зменшує перспективність його використання у багатьох випадках. Проблему становить відновлення сорбційних властивостей активованого вугілля: після вилучення з розчинів органічних речовин регенерація полягає у його термообробленні. Внаслідок цього сорбовані речовини втрачаються, а ємність вугілля зменшується. Зважаючи на це, в останні роки проводять дослідження, спрямовані на виготовлення сорбентів із некарбонізованих біополімерів рослинного походження. Відомі роботи, де досліджено використання для сорбції рослинної сировини без попередньої підготовки. Для покращення тих або інших її функціональних властивостей або для надання

додаткових застосовують такі прийоми, як хімічне оброблення, що передбачає видалення домішок та амфотерних фрагментів (див. табл. 1), функціоналізацію поверхні елементів багаторівневої структури (див. рис. 2), а також виготовлення композитів. Далі розглянуто сорбційні властивості саме некарбонізованих сорбентів рослинного походження.

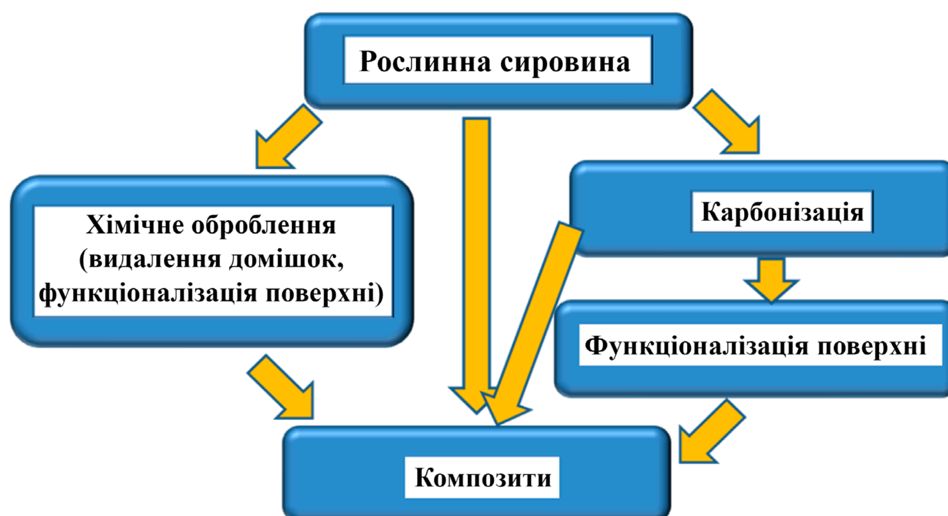


Рис. 5. Прийоми, які застосовують для виготовлення сорбентів із рослинної сировини
Fig. 5. Techniques used for the production of sorbents from vegetable raw materials.

Очищення водних поверхонь від нафтопродуктів

Один із найдешевших способів доставки нафти та нафтопродуктів до споживачів – це водний транспорт. Проте перевезення цієї сировини таким способом пов’язані з небезпекою її розливу: в першу чергу в зоні ризику знаходяться території морських і океанських родовищ та портів. Окрім цього, суттєвими є ризики під час видобування нафти з водних родовищ. За останні роки трапилася низка випадків розливу нафти і нафтопродуктів у всьому світі [43, 44] зокрема в Україні [45, 46]. Після вибуху, який стався у 2010 році на напівзаглибленій нафтовій буровій платформі надглибокого буріння Deepwater Horizon у Мексиканській затоці, утилізація розлитої нафти та пов'язані з цим методи відновлення навколишнього середовища привернули значну увагу [47, 48]. Потрібно не тільки забезпечити запобігання можливого забруднення води рідкими вуглеводнями, але й за необхідності використовувати екологічно чисті технології для очищення поверхні води від цих забруднень. Одним із найбільш ефективних методів для очищення водних поверхонь вважають екстрагування сорбентами [49]. Однак відомим сорбентам притаманні такі недоліки, як низька поглинальна здатність, висока вартість і недостатня плавучість [50]. Для «ідеальних» адсорбуючих матеріалів мають бути притаманними такі властивості, як гідрофобність, олеофільність, висока ємність, низька густина, екологічність. Ключове значення мають також

простота виготовлення та низька собівартість.

Перш за все, в ролі сорбентів розглядають природні матеріали, до яких не застосовано хімічне оброблення. Так, у [51] розглядають окремі рослинні матеріали та їхні суміші, виготовлені із соломи (25 та 50 мас. %), та торфу (75 та 50%), які здатні адсорбувати сиру нафту і дизельне паливо. Функція рослинних добавок зокрема полягає у запобіганні диспергування торфу у водному середовищі: розмір частинок суміші становив 1–1,5 см. Ємність рослинної сировини за нафтою та нафтопродуктами є меншою порівняно з торфом, тому збільшення її вмісту в суміші призводить до погіршення її сорбційних характеристик (рис. 6). Для порівняння використовували також вовну та мох. Саме для цих матеріалів знайдено найбільшу адсорбційну ємність за нафтою (9.4 г $г^{-1}$). У випадку дизельного палива максимальну ємність досягнуто для торфу (6.3 г $г^{-1}$).

Сорбенти застосовано для видалення неполярних рідин із водних поверхонь. Встановлено, що суміш торф – солома з найменшою кількістю останньої поглинає основну кількість сирої нафти (60% від розлитого об'єму) і дизельного палива (69%) [52] (випаровування цих рідин під час сорбції становило 2–6%). Важливим є час контакту сорбентів з поверхнею води: він не має перевищувати 1 год. При перевищенні рекомендованого часу контакту починається десорбція нафти та сорбція води, що спричинює затоплення частинок сорбенту.

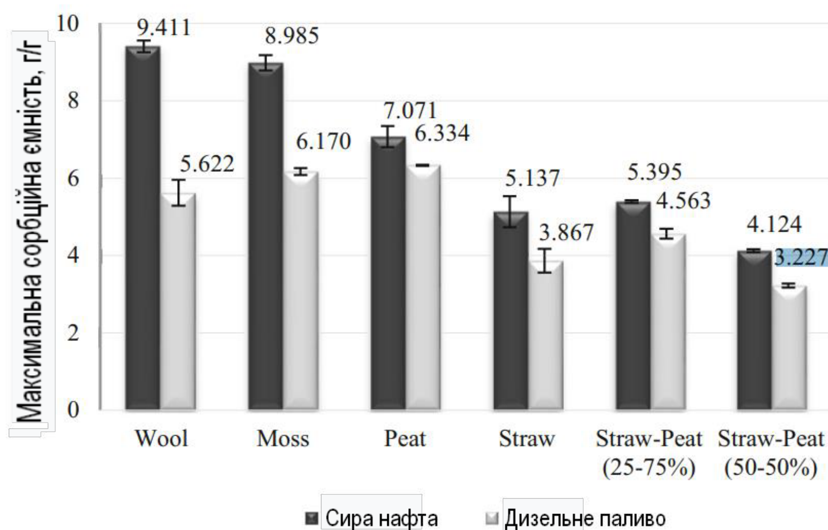


Рис. 6 Сорбційна ємність некарбонізованих матеріалів рослинного та тваринного походження по відношенню до сирої нафти (темні стовпчики) та дизельного палива (світлі стовпчики) [51]. Рисунок відтворено згідно дозволу видавництва Springer.

Fig. 6 Sorption capacity of non-carbonized materials of plant and animal origin in relation to crude oil (dark columns) and diesel fuel (light columns) [51]. Figure reproduced with permission from Springer.

Отримання матеріалів, які характерні поєднанням супергідрофобних та суперолеофільних властивостей (в ідеальному випадку кут контакту з водою має перевищувати 150°, а з неполярними рідинами цей параметр має бути меншим, ніж 5°), наразі знаходиться у фокусі уваги. Окрім супергідрофобних та суперолеофільних властивостей, для матеріалу має бути притаманна багатошарова структуру та низька поверхнева енергія на границі його розділу з неполярною рідиною і низька поверхнева енергія [53–57]. Целюлоза рослинного походження, отримана з сільськогосподарських відходів, і навіть самі неперероблені відходи можуть бути модифіковані для отримання композитів зі вказаними властивостями (див. рис. 5).

Для збільшення сорбційної ємності рослинної сировини застосовують хімічне оброблення, яка полягає у видаленні домішок, та функціоналізація поверхні. Целюлозне волокно, отримане з кукурудзяної соломи, здатне поглинати розлиті нафтопродукти та мастила після делігніфікації кислим розчином $NaClO_2$ з наступним ацетилуванням оцтовим ангідридом [58]:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH. \quad (1)$$

Оптимальні умови для ацетилування гідроксильних груп целюлозного волокна відповідають 120 °C, а тривалість реакції становить 7 год. Саме за цих умов спостерігаємо найбільше збільшення ваги целюлози за рахунок заміщення гідроксильних груп на ацетатні: приріст маси становить 34.5 %, а ступінь кристалічності целюлози досягає 79%. Для порівняння: ця величина становить лише 5 та 12% для целюлози вихідної та після делігнифікування. Про збільшення гідрофобності ацетильованої целюлози свідчать величини контактних кутів змочування: для вихідної та ацетильованої целюлози відповідно ці значення збільшуються з 51 до 121° (вода) і зменшуються з 46° до 32° (нафта). Це свідчить про посилення гідрофобності целюлози, обробленої хімічно.

Для ацетильованих волокон отримано високі значення ємності: 42.5 $г·г^{-1}$ за вакуумним маслом, 52.6 $г·г^{-1}$ за дизельним паливом та 67.5 $г·г^{-1}$ за сирою нафтою. Модифікована целюлоза здатна поглинути понад 90% від розлитого об’єму нафти або нафтопродуктів протягом перших 5 хвилин контакту.

Автори [59] отримали композиційні волокнисті матеріали, що включають целюлозу очерету та бавовни, отриманої з деревних та трав’янистих рослин. Для посилення гідрофобності та механічної міцності до целюлози додавали 10–20% порожніх волокон, виготовлених із суміші поліпропілену та поліетилену. Встановлено, що для усіх композитів кут змочування становить 128–132° (вода), 93–124° (етиленгліколь), 49–52° (дііодометан). Показано, що поглинання рослинної олії та моторного масла відбувається за рахунок заповнення порожнин волокон.

Здатність композитів утримувати вказані речовини визначали наступним чином. Насичений адсорбент поміщали на сітку для стікання поглинутої маслянистої рідини. Хоча композит на основі целюлози очерету виявляє меншу сорбційну здат-

ність відносно рослинної олії та моторного масла (11–14 г $г^{-1}$), вони затримували ≈90% олії, що зумовлено значним вмістом воску у цьому матеріалі (≈11 %). У випадку целюлози бавовни (вміст воску 0.6–3%) затримка становила 20–50%.

Для видалення поглинутої рідини сорбенти пресували. Ємність після 10 циклів сорбції/десорбції становила понад 80% від початкової величини. Погіршення сорбції, як стверджують автори [59], зумовлено деформацією волокон за підвищеного тиску. У цьому твердженні є раціональне зерно, оскільки при деформації зменшується макропористість, яка й зумовлює сорбційну ємність за рідинами.

Поширеним прийомом для надання целюлозним матеріалам гідрофобно-олеофільних властивостей є виготовлення композитів. Як вихідні матеріали використовують, наприклад, целюлозу деревини [60, 61] або бавовни [62]. Так, Dashairya зі співавторами [62] розробили супергідрофобний/суперолефільний композит шляхом модифікування целюлози наночастинками кремнезему із подальшим обробленням метилтрихлорсиланом (рис. 7). Аналогічний підхід до синтезу композитів застосовано у [63], проте замість кремнезему використовували ZnO, а для гідрофобізації – октилтриетоксисилан. У ролі основи композитів застосовували целюлозу, отриману з кукурудзяної соломи. Для модифікування джутових волокон використовували октадецилтрихлорсилан [64], а бавовняних волокон – полідіметилсилоксан [65].

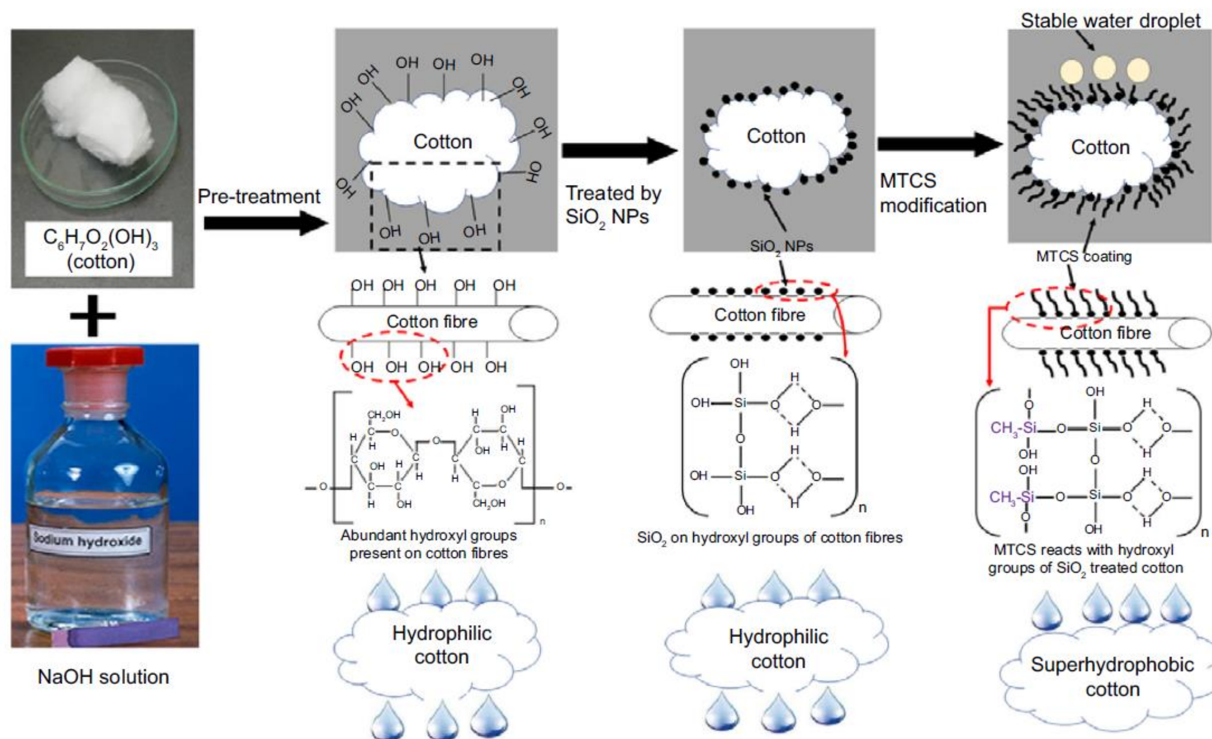


Рис. 7. Схема синтезу композитів на основі целюлози бавовни [62]
Fig. 7. Scheme of synthesis of composites based on cotton cellulose [62].

Практично монодисперсні глобулярні частинки модифікатора діаметром порядку 100 нм було осаджено на волокнах целюлози мікронних розмірів [62]. Контактний кут змочування водою становив 173°, а поверхневий натяг – 24 мН м$^{-1}$. У випадку неполярних рідин кут змочування становив 0°. Аналогічних результатів досягнено й у [63]: кут змочування гідрофобного композиту водою становив 152°, а нафтою, нафтопродуктами та рослинною олією – 0°. Ємність із різними нафтопродуктами та рослинною олією становила 31–41 г г$^{-1}$, у водному середовищі десорбувалося до 20% поглинутих рідин, а після пресування видалення відбувалася достатньо повно (остаточна ємність становила близько 10% від початкової величини) [62]. Проте остаточна ємність зумовлювала зменшення поглинальної здатності від циклу до циклу сорбції – десорбції. Відносно ємності, якої досягають після першого циклу, зниження становило 4–14 % після п'ятого циклу сорбції – десорбції та до 25 % – після десятого. Іншою причиною є, вочевидь, деформація волокон при пресуванні, як зазначено у [59]. Встановлено також, що ємність негідрофобізованої целюлози є приблизно у 2–3 вищою порівняно з вихідною кукурудзяною соломою. Додатковий виграш (до 30% відносно целюлози) дає вироблення композиту [63]. Проте величини ємностей за різними рідинами досягають лише 19–22 г г$^{-1}$. Величини ємностей за нафтою композитів на основі бавовняної целюлози зведені у табл. 2. Для гідрофобізованих джутових волокон ємність за нафтою становить 7 г г$^{-1}$ [64], а бавовняних – 20 г г$^{-1}$ [65]. Відзначаємо також більшу ємність композиту за рослинною олією порівняно з нафтою та нафтопродуктами [63].

Таблиця 2
Table 2.

Сорбція сирої нафти композитами на основі бавовняної целюлози
Sorption of crude oil by composites based on cotton cellulose.

Модифікатор	Спосіб синтезу	Співвідношення мас нафти та композиту	Посилання
Відновлений оксид графену, полідіметилсилоксан	Осадження на функціоналізованих волокнах	11–25	[66]
Відновлений оксид графену	Гідротермальний	30	[67]
Відновлений оксид графену	Термічне відновлення	22–45	[68]
Полідіметилсилоксан, ZnO (комерційна супергідрофобна бавовна)	Осадження на функціоналізованих волокнах	Дані відсутні	[69]
Жирні кислоти	Ацилювання целюлози мікрохвильовим випромінюванням	11–20	[70]
Полідіметилсилоксан	Осадження з пару	30–65	[71]

Підсумовуючи наведену інформацію, варто відзначити переваги рослинної некарбонізованої сировини та сорбційних матеріалів на її основі перед такими відомими сорбентами нафти та нафтопродуктів, як терморозширений графіт [72, 73], аерогелі [74], графен [75] є легкість отримання з дешевих та доступних матеріалів – сільськогосподарських відходів. Більш того, поглинуту рідину можна виділити з таких сорбентів пресуванням і використати для тих або інших цілей, а сорбенти використати повторно. Водночас насичені вуглецеві сорбенти мають бути утилізовані спалюванням вже після першого циклу сорбції. Проте у літературі не розглянуто можливість синтезу сорбентів, які можна було б легко видалити з водних поверхонь.

Іонообмінні властивості целюлози рослинного походження

Сорбція іонів біополімерами рослинного походження та виробленої з них целюлози значною мірою зумовлена домішками: навіть у високоочищених препаратах завжди можна виявити залишки, наприклад, глюкоуронової кислоти, яка є продуктом окислення первинної спиртової групи целюлози при шостому атомі вуглецю (рис. 8). Гідроксильні та карбоксильні групи лігніну та геміцелюлоз, частинки яких знаходяться на поверхні структурних елементів целюлози, роблять основний внесок до її іонообмінної ємності.

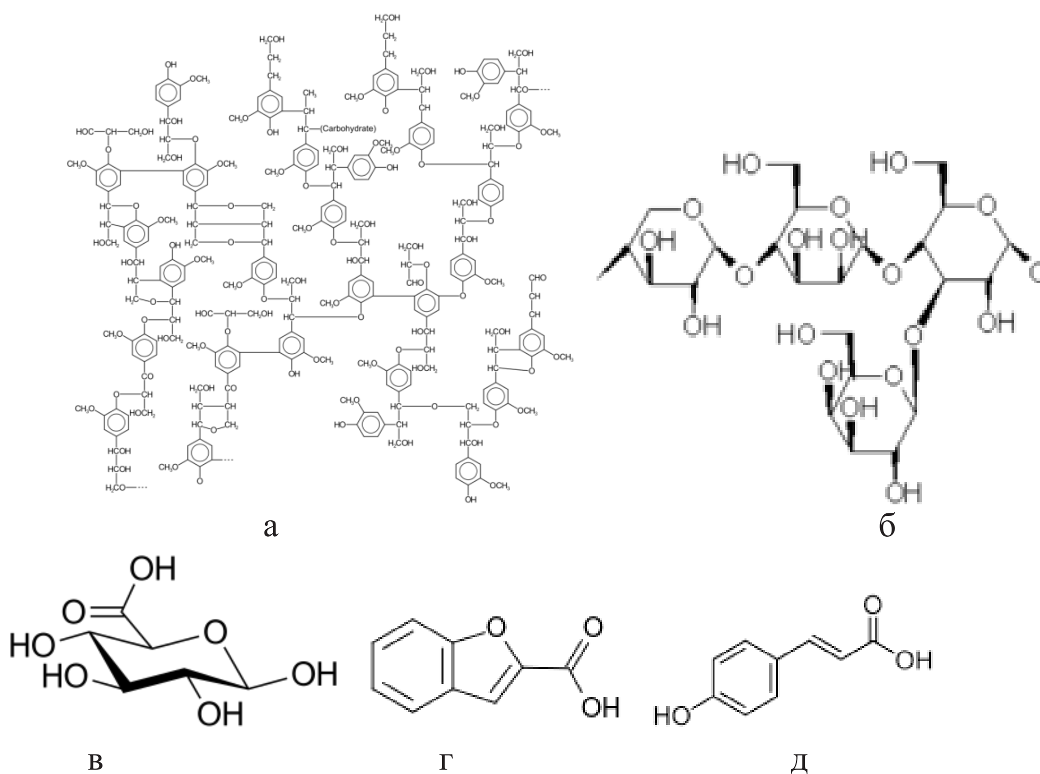


Рис. 8. Фрагменти макромолекул лігніну (а) та геміцелюлози (б), структурні формули глюкоуронової (в), кумарилової (г) та ферулової (д) кислот

Fig. 8. Fragments of lignin (a) and hemicellulose (b) macromolecules, structural formulas of glucouronic (c), coumaryl (d) and ferulic (e) acids.

Інформацію щодо функціональних груп дає ІЧ-спектроскопія [76]. На рис. 9 наведено спектри, одержані для вихідної ячмінної соломи, виробленої з неї целюлози, яку було отримано із застосуванням окисників (хлориту натрію та перманганату калію) та лугу, а також високочистого комерційного препарату целюлози [76]. Область від 4 000 до 1900 см$^{-1}$ не дає корисної інформації, оскільки в цьому інтервалі виявляються валентні коливання 0-Н та С-Н груп. Максимуми при 1735 та 1510 см$^{-1}$ відносять до коливань карбонілу карбоксильних груп. Останній пік зумовлено також коливаннями С-С груп ароматичного кільця вказаних домішок целюлози (у випадку вихідної сировини). Область 1470–870 см$^{-1}$ відносять до валентних коливань груп С-Н та С-0.

Варто відзначити ідентичність спектрів для трьох зразків. У випадку вихідної ячмінної соломи характеристичні піки при 1735 та 1510 см$^{-1}$ зумовлені ацетильними, феруловими, кумариловими фрагментами лігніну (загальний вміст домішок становив ≈16%). Видалення домішок під дією хімічних реагентів супроводжувалося окисленням з утворенням карбоксильних груп (рис. 9), наявність яких у хімічно оброблених зразків, зокрема комерційного, підтверджено ІЧ-спектроскопією. Загалом, залежно від окисника, кисеньвмісні групи утворюються при тому або іншому атомі вуглецю [77].

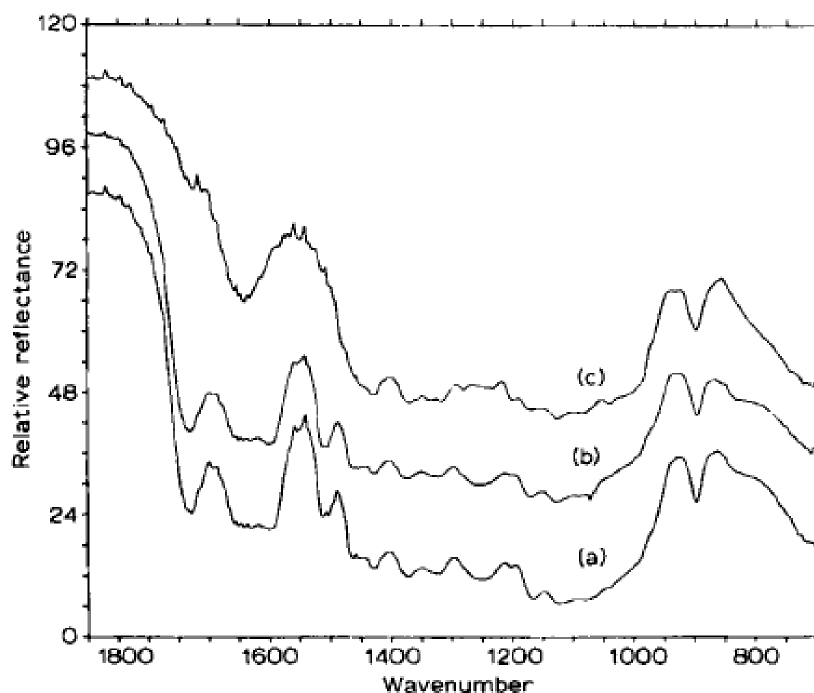


Рис. 9. ІЧ-спектри вихідної (а) та хімічно обробленої (б) соломи ячменю, а також комерційного зразку целюлози (в) (адаптовано з [76])

Fig. 9. IR spectra of the original (a) and chemically treated (b) barley straw, as well as a commercial cellulose sample (c) (adapted from [76]).

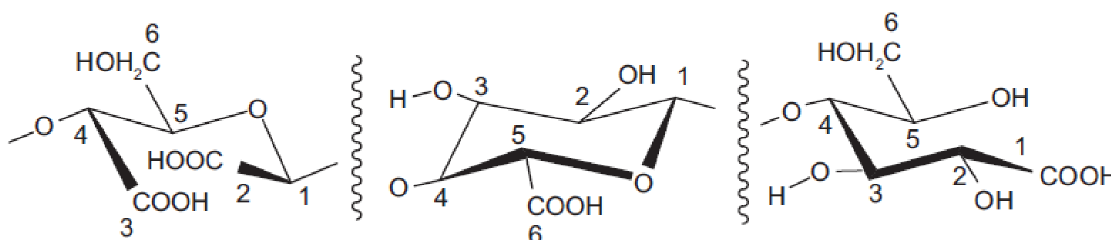


Рис. 10. Позиції 1, 2, 3, 6 –COOH груп у полімерному ланцюгу
Fig. 10. Positions of 1, 2, 3, 6 -COOH groups in the polymer chain.

Таким чином, іонообмінні властивості біополімерів рослинного походження зумовлені наявністю карбоксильних груп домішок (вихідна сировина) та власне целюлози (хімічно оброблений матеріал).

Зважаючи на обмежений вміст домішок, що містять групи, здатні до іонного обміну, сорбційна ємність вихідної рослинної сировини за катіонами металів є досить низькою. Наприклад, для необробленої бавовни ємність за іонами Ni^{2+} досягає лише 0.4 ммоль $г^{-1}$ [78].

Видалення токсичних іонів із водних розчинів

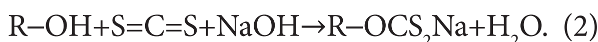
Зважаючи на те, що домішки, які присутні у рослинній сировині, та окислена целюлоза містять карбоксильні групи, такі нефункціоналізовані матеріали можна використати тільки в ролі катіонітів. Для надання їм аніонообмінної здатності застосовують прийом, який полягає у функціоналізації поверхні власне целюлози. Інший підхід полягає у модифікуванні неорганічними іонітами, зокрема з наступною функціоналізацією поверхні модифікатора. Модифікатор функціоналізують і для посилення катіонообмінної здатності композиту.

Так, досліджено сорбцію катіонів Ni^{2+}, Fe^{3+} та Cu^{2+} на бавовняній целюлозі, функціоналізованої гідроксамовими =NOH та сульфогрупами $–SO_3H$. Модифікування здійснювали після окислення целюлози $NaIO_4$. Встановлено, що сорбційна рівновага досягається упродовж 15 хв (вихідна бавовна) та 5 хв (функціоналізована целюлоза). Функціоналізація поверхні призводить до збільшення ємності у 3 рази порівняно з вихідним матеріалом.

Для видалення іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} із водних розчинів використовували шкаралупу арахісу [79]. Попередня підготовка полягала лише у промиванні біосорбенту гарячою водою, отже, вона не передбачала повне вилучення домішок целюлози. Оскільки сорбційна здатність зумовлена слабкокислотними карбоксильними групами домішок, то зростання pH від 2.5 до 5 призводило до збільшення ємності у 3 рази. При дозуванні сорбенту 0.5 г $дм^{-3}$ та вихідній концентрації іонів 100 мг $дм^{-3}$ (pH 5) рівновага встановлюється упродовж 10–15 хв, при цьому ступінь вилучення досягає 70 (Cr^{3+}) та 90 % (Cu^{2+}). Кінетичні криві сорбції моделюються рівнянням псевдо другого порядку. Знайдена з ізотерми Ленгмюра максимальна ємність становить 0.39 (Cu^{2+}) та 0.56 (Cr^{3+}) ммоль $г^{-1}$. Величина, знайдена для іонів Cu^{2+}, займає проміжне положення між значеннями, отриманими при вивченні сорбції цих іонів

листями манго (0.25 ммоль $г^{-1}$) [80] та соняшника (1.4 ммоль $г^{-1}$) [81].

Максимальна ємність шкірок апельсину за іонами Pb^{2+} становить 1 ммоль $г^{-1}$ [82]. Попередньо домішки з целюлози видаляли етанолом та лужним розчином, надалі целюлозу функціоналізували ксантогенуванням за схемою:



$$R{-}OH + S{=}C{=}S + NaOH \rightarrow R{-}OCS_2Na + H_2O. \quad (2)$$

Ємність нефункціоналізованої целюлози апельсинових шкірок становила 0.43 ммоль $г^{-1}$. Встановлено, що при pH>3 сорбційна ємність майже не змінюється зі зниженням кислотності розчину. Варто зазначити, що при сорбції іонів Pb^{2+} із 0.0005 М слабкокислих розчинів (дозування сорбенту становило 5 г $дм^{-3}$), ступені їхнього вилучення відрізняються несуттєво для вихідного та функціоналізованого матеріалу. Взагалі, порядок величин ємності за дво- та тризарядними іонами для різних біосорбентів рослинного походження становить 0.1 ммоль $г^{-1}$ (табл. 3). Целюлозу деяких шкідливих рослин, таких, наприклад, як водяний гіацинт (*Eichhornia crassipes*), також пропонують на роль біосорбентів [83]. Але малі об'єми такої рослинної сировини значно обмежують її перспективи використання як сорбенту або складової для композиційного сорбційного матеріалу.

Таблиця 3
Table 3.

Ємність за іонами металів для деяких біосорбентів
Metal ion capacity for some biosorbents.

Біосорбент	Іон	Хімічне оброблення	Ємність, ммоль $г^{-1}$	Посилання
Люцерна	Ni^{2+}	Гідроліз у лужному розчині	0.27	[84]
	Cr^{3+}		0.43	
Саго	Pb^{2+}	–	0.22	[85]
	Cu^{2+}		0.19	
Водяна папороть	Pb^{2+}	–	0.45	[86]
Шкірки плодів манго	Pb^{2+}	–	0.48	[87]
	Cd^{2+}		0.62	
Жмих оливок	Pb^{2+}	Гідроліз у лужному розчині	0.08	[88]
	Cu^{2+}		0.06	
	Cd^{2+}		0.07	
Кукурудзяні висівки	Pb^{2+}	–	0.69	[89]
Жом цукрової тростини	Pb^{2+}	Модифікування етиленаміном та триетилентетраміном	1.50	[90]
	Cu^{2+}		2.00	
	Cd^{2+}		2.18	

Поверхню целюлози, яка містить –OH групи у целюлозі, легко функціоналізувати у інші групи катіонної чи аніонної природи залежно від потреби [91]. Функціоналізація, наприклад, аміногрупами, збільшує величину ємності на порядок (див. табл. 3). Запропоновано використовувати целюлозу з групами 8-гідроксихіноліну [92]. Цей матеріал дозволяє видалити зі слабкоконцентрованого розчину близько 97% неорганічних іонів, таких як Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} та Pb^{2+} для визначення їх методом полум'яної атомної абсорбційної спектрометрії у кислому та нейтральному середовищах. Сорбційна ємність становить 0.09–0.63 ммоль $г^{-1}$. Модифіковану целюлозу можна повністю регенерувати 1 М розчину соляної або азотної кислоти.

Встановлено, що листя чайного дерева після оброблення гарячою водою поглинає не тільки неорганічні іони [93], а й органічні катіонні барвники, такі як метиленовий синій [94]: ємність досягала 300 мг $г^{-1}$. Використану кавову гущу було застосовано як сорбент на барвник ремазол діамантовий блакитний, ємність становила 232 мг $г^{-1}$[95].

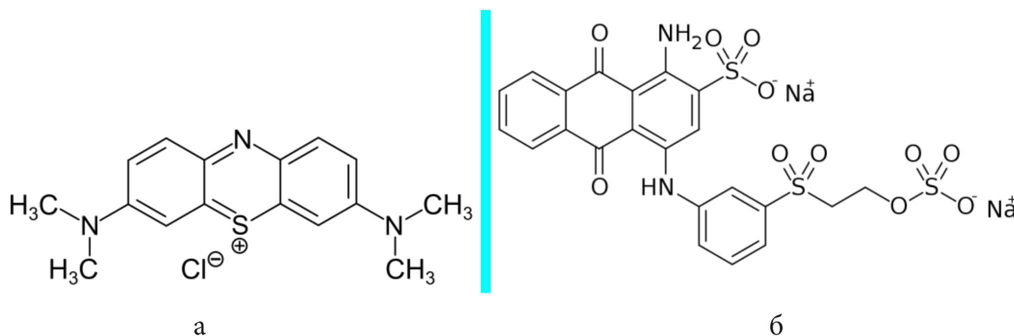


Рис. 11. Барвники метиленовий синій (а)n та ремазол діамантовий блакитний (б)
Fig. 11. Dyes methylene blue (a)n and remazol diamond blue (b).

Сорбентами для вилучення барвників можуть бути природні матеріали на основі рисового лушпиння, альгінату та карбоксиметильованої целюлози [96]. Барвники ефективно поглиналися такими матеріалами після термооброблення чи оброблення вихідного рисового лушпиння реагентами (HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaOH тощо). В усіх випадках ємність становила 10–30 мг $г^{-1}$. Отже, для практичного використання вказаних сорбентів варто враховувати економічну доцільність.

Варто зазначити, що в ролі сорбентів можна використати й домішки целюлози. Так, з оболонок пальмових горіхів можна отримати наночастинки лігніну у вигляді сфер діаметром 138±39 нм, використовуючи кислий водний розчин тетрагідрофурану [97]. Лігнін у поєднанні з хітозаном здатний поглинути 83% від початкової кількості барвника метиленового синього з нейтральних розчинів. Максимальна сорбційна ємність становить 74 мг $г^{-1}$, процес поглинання ендотермічний. Композит, який містить саме наночастинки лігніну, було порівняно з чистим хітозаном та композитом на його основі, який містив частинки лігніну мікронних розмірів. Композит, що

включає наночастинки, демонструє вищу ємність. В інтервалі pH 3–9 при зростанні концентрації сольового фону ефективність видалення барвника зростає (у річковій воді – барвник поглинається менше, ніж у водопровідній, а в дистильованій воді – ще менше).

Також для очищення води можна застосовувати й геміцелюлозу. В деяких роботах відзначено, що її здатність видаляти забруднювачі не гірша за целюлозу [98].

У роботі [25] шкаралупа від яєць та шкірка бананів були досліджені як сорбенти на сполуки арсену. Гідроксильні групи, присутні у банановій шкірці, є сорбційними центрами на арсенат-йони. Але певним недоліком застосування їх як сорбенту є те, що виміряна методом БЕТ площа поверхні бананової шкірки складає близько 0.4 $м^2$/г.

Нефункціоналізовану целюлозу шкірки бананів було досліджено як сорбент на арсенат та арсеніт іонів [99]. Показано, що ступінь вилучення іонів практично не залежить від pH розчину і перевищує 90%. На жаль, у роботі не наведено умови сорбції (дозування сорбенту, склад розчину тощо), а також спосіб синтезу матеріалу та його склад.

Шляхом функціоналізації целюлози можна надати їй і аніонообмінних властивостей. Так, на основі целюлози з соломи кукурудзи отримано композиційний сорбент із магнітними властивостями, які забезпечували частинки магнетиту, осаджені у порах [100]. Попередньо целюлозу функціоналізували аміногрупами шляхом оброблення епіхлоргідрином, N-N-диметилформамідом, триетилентетраміном та триметиламіном. Сорбент здатний поглинати фосфат- та хромат-аніони з води. Максимальна сорбційна ємність за фосфат-іони становить 40 мг $г^{-1}$ за 25 °C, на хромат-аніони – 285 мг $г^{-1}$. За збільшення температури до 35 °C ємність відносно фосфатів зменшується до 37.5 мг $г^{-1}$, відносно хроматів – зростає до 322 мг $г^{-1}$. Композит містить близько 0.98 мас. % Fe, після трьох циклів сорбція – регенерація цей показник зменшується до 0.1%. Логічно припустити, що при наступних циклах сорбції – десорбції залізо буде й надалі вимиватися з об’єму композиту.

У підсумку треба зазначити, що для надання рослинній целюлозі підвищеної здатності до видалення іонних домішок із водних розчинів, необхідною є функціоналізація її поверхні та введення неорганічних частинок. Окрім підвищеної ємності, такі прийоми забезпечують ще й додаткову гідрофілізацію матеріалів рослинного походження. Враховуючи обмежений термін використання таких сорбентів внаслідок їхньої біодеградації та деградації під впливом регенеруючих розчинів, слід брати до уваги економічну доцільність процесів за їхньою участю. Скоріш за все, доцільним є синтез біосорбентів, який не передбачає застосування коштовних реагентів та складних способів синтезу.

ВИСНОВКИ. Перевагою біосорбентів рослинного походження є дешевизна та доступність вихідної сировини, яка являє собою відходи діяльності агропромислового комплексу. Надання целюлозі рослинного походження тих або інших властивостей (підвищеної гідрофільності для сорбції іонних домішок та гідрофобності – для видалення неполярних вуглеводнів із води) передбачає функціоналізацію її поверхні та синтез композитів. У багатьох роботах за-

пропоновано застосування як основи біосорбентів саме некарбонізованої целюлози. Це дозволяє уникнути термооброблення рослинної сировини за підвищених температур при відсутності кисню, яке зазвичай застосовують при карбонізації.

Слід зазначити, що доцільність застосування тих або інших сорбентів визначають зокрема можливістю їхнього багаторазового використання. У випадку целюлозних біосорбентів така можливість є проблематичною, оскільки їхня основа деградує в агресивному середовищі регенеруючих розчинів. Отже, такі сорбенти є одноразовими: їхній синтез має відбуватися за максимально спрощеною процедурою із застосуванням якомога дешевших реагентів.

Водночас при застосуванні модифікованих гідрофобних біосорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь, можливою є регенерація сорбентів механічним шляхом, тобто безреагентним способом. Це надає можливість багаторазового використання біосорбентів з однієї сторони, та якомога повного вилучення цінних продуктів – сорбованих вуглеводнів. У цьому випадку доцільним є модифікування целюлози для надання їй гідрофобних властивостей із застосуванням більш складних процедур.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235.

SORBENTS BASED ON NON-CARBONIZED VEGETABLE RAW MATERIALS

Y. Kolomiiets, Yu. Dzyazko

Institute of General and Inorganic Chemistry V.I. Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine
**e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

A literature analysis was conducted with sources that describe non-carbonized plant materials (in particular, cellulose from various plants and its derivatives) as sorbents for toxic ions (Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, etc.) and organic compounds, including oil products. The advantage of plant-based non-carbonized raw materials and sorption materials based on them is the ease of obtaining them from cheap and available plant materials (often from agricultural waste), while the absorbed oil products can be separated from such sorbents by pressing, and the sorbents can be reused. The disadvantage is a different composition, depending on the region of growth. The use of inexpensive materials as a matrix for a composite sorbent makes it possible to widely use such material for post-cleaning and/or as the main method of cleaning aqueous solutions for consumer needs. In particular, the addition of finely dispersed inorganic compounds (in particular, graphene oxides) and organic modifiers to non-carbonized plant material for functionalization of its surface was analyzed.

Surface modification gives the sorbent hydrophobic properties and/or results in a composite sorbent having a higher sorption capacity (compared to unmodified sorbents) in relation to target pollutants. The study authors

suggest using fatty acids, zinc oxide, polysiloxanes, trimethylamine and other compounds as modifiers. The impact of the porous structure of cellulose on its properties as an element of a composite sorbent is also considered. The presence of functional groups in plant materials, in particular in biopolymers, allows them to be used as cheap anion exchangers. To increase the number of ion-exchange groups, the authors of the research suggest functionalizing the surface, which leads to an increase in the number, for example, of sulphatic groups, which in turn increases the ion-exchange capacity of such an ion-exchange material or a composite based on it.

When using modified hydrophobic biosorbents to remove oil and oil products from water surfaces, it is possible to regenerate the sorbents mechanically, i.e. without reagents. This provides the possibility of multiple use of biosorbents on one side and the possible complete extraction of valuable products – sorbed hydrocarbons.

Keywords: non-carbonized plant material, sorption, nanoparticles, composite sorbent.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cisterna P. Biological Treatment by Active Sludge with High Biomass Concentration at Laboratory Scale for Mixed Inflow of Sunflower Oil and Saccharose. Environments. 2017. Vol. 4, no. 4. P. 69. DOI: https://doi.org/10.3390/environments4040069.
2. Kumar R., Pal P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22, no. 22. P. 17453–17464. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-5450-2.
3. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: II. Recent Illustrations and Experiences. Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, no. 3. P. 374–381. DOI: https://doi.org/10.1515/jaots-1997-0301.
4. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. Environmental Progress. 1995. Vol. 14, no. 2. P. 88–103. DOI: https://doi.org/10.1002/ep.670140212.
5. Haiming Z., Wanzheng M., Yan W. A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological oxidation. Archives of Environmental Protection. 2015. Vol. 41 no. 4 p. 33–39. DOI: https://doi.org/10.1515/aep-2015-0037.
6. Ince M., Kaplan İnce O. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. International Journal of Pure and Applied Sciences. 2017. Vol. 3, no. 2. P. 10–19. DOI: https://doi.org/10.29132/ijpas.358199 .
7. Levchuk I., Rueda Márquez J. J., Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. Chemosphere. 2018. Vol. 192. P. 90–104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101 .
8. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review / M. Wołowiec et al. Minerals. 2019. Vol. 9, no. 8. P. 487. DOI: https://doi.org/10.3390/min9080487 .
9. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review / M. Sillanpää et al. Chemosphere. 2018. Vol. 190. P. 54–71. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113 .
10. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption / G. Xue et al. Applied Surface Science. 2017. Vol. 402. P. 53–60. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.050 .

11. Carbon Nanofiber Aerogel/Magnetic Core–Shell Nanoparticle Composites as Recyclable Oil Sorbents / P. Ieamviteevanich et al. ACS Applied Nano Materials. 2020. Vol. 3, no. 4. P. 3939–3950.
DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00818 .
12. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples / N.-T. Ng et al. Journal of Separation Science. 2017. Vol. 41, no. 1. P. 195–208.
DOI: https://doi.org/10.1002/jssc.201700689 .
13. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals / T. V. Maltseva et al. Applied Nanoscience. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 997–1004. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9 .
14. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions / Y. Dzyazko et al. Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 6. P. 260–269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103 .
15. Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review) / Y. Dzyazko et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2019. P. 235–253. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-177 55-3_16 .
16. Anion Exchange Resin Modified with Nanoparticles of Hydrated Zirconium Dioxide for Sorption of Soluble U(VI) Compounds / O. Perlova et al. Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications. Cham, 2018. P. 3–15.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-910 83-3_1.
17. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers / L. Ponomarova et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2018. P. 63–77. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4 .
18. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: Operation conditions / V. Myronchuk et al. Acta Periodica Technologica. 2018. No. 49. P. 103–115.
DOI: https://doi.org/10.2298/apt1849103m .
19. Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation / Y. Zmievskii et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2017. P. 675–686. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_51 .
20. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate(II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium(VI) / O. V. Perlova et al. Applied Nanoscience. 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
21. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite / V. Myronchuk et al. Acta Periodica Technologica. 2019. No. 50. P. 163–171.
DOI: https://doi.org/10.2298/apt1950163m.
22. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water / O. V. Perlova et al. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10, no. 12. P. 4591–4602. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1.
23. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment–A review. Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 157, no. 2-3. P. 277–296.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007.
24. Kyzas G., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. Materials. 2014. Vol. 7, no. 1. P. 333–364.
DOI: https://doi.org/10.3390/ma7010333.
25. Dzyazko, Y. and Ogenko, V. (2021). Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials. In Polysaccharides (eds Inamuddin, M.I. Ahamed,

R. Boddula and T. Altalhi). DOI: https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16.

26. Nanoporous Biochar for Removal of Toxic Organic Compounds from Water / Y. S. Dzyazko et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2019. P. 209–224. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_14.
27. Gibson L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. Journal of the Royal Society Interface. 2012. Vol. 9, no. 76. P. 2749–2766.
DOI: https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0341.
28. Jones R. L., Buchanan B. B., Gruissem W. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2015. 1280 p.
29. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review / N. Lavoine et al. Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90, no. 2. P. 735–764.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026
30. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres / A. Thygesen et al. Cellulose. 2005. Vol. 12, no. 6. P. 563–576. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8
31. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (Picea abies) / S. Andersson et al. Journal of Wood Science. 2003. Vol. 49, no. 6. P. 531–537.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10086-003-0518-x-
32. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques/ Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K.C. Lenzinger Berichte, 2011.Vol. 89, no. 118.
33. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv / Y. Jiang et al. Royal Society Open Science. 2018. Vol. 5, no. 4. P. 171945.
DOI: https://doi.org/10.1098/rsos.171945.
34. Synthesis and Characterization of Rice Straw/Fe3O4 Nanocomposites by a Quick Precipitation Method / R. Khandanlou et al. Molecules. 2013. Vol. 18, no. 6. P. 6597–6607. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules18066597.
35. Liu Q. X., Yin Y. N., Lyu Y. B. Preparation and Properties of Straw Pulp Fiber/Magnetic Nano-Composites. Advanced Materials Research. 2013. Vol. 781-784. P. 2641–2644.
DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.2641.
36. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent / T. Wan et al. Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 130, no. 5. P. 3404–3410. DOI: https://doi.org/10.1002/app.39573.
37. Osman M. A., Atia M. R. A. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. Rapid Prototyping Journal. 2018. Vol. 24, no. 6. P. 1067–1075.
DOI: https://doi.org/10.1108/rpj-11-2017-0242.
38. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading / F. Yao et al. Industrial Crops and Products. 2008. Vol. 28, no. 1. P. 63–72. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.007.
39. Evaluation of pavement straw composite fiber on SMA pavement performances / Q. Xue et al. Construction and Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 834–843.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.120.
40. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings / R. Wen et al. *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 36. P. 102420.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102420.
41. Corn straw-derived biochar impregnated with α-FeOOH nanorods for highly effective copper removal / F. Yang та ін. Chemical Engineering Journal. 2018. Т. 348. С. 191–201.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.161.
42. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu2+ on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw / J. Zhang et al. Biochemical En-

gineering Journal. 2018. Vol. 130. P. 104–112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.018
43. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3394219-rozliv-nafti-bila-beregiv-peru-viavivsa-udvici-bilsij-niz-vvazalosa.html.
44. URL: https://lb.ua/tag/9337_razliv_nefti
45. URL: https://lb.ua/world/2015/08/07/313022_turetskoe_sudno_razlilo_neft_vblizi.html
46. URL: https://hromadske.ua/posts/u-kakhovskomu-stavsia-rozlyv-naftoproduktiv
47. Hypoxia and reduced salinity exacerbate the effects of oil exposure on sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus) reproduction / L. Jasperse et al. Aquatic Toxicology. 2019. Vol. 212. P. 175–185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.05.002.
48. In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom / F. Wang et al. Langmuir. 2014. Vol. 30, no. 5. P. 1281–1289.
DOI: https://doi.org/10.1021/la403778e
49. Water purification: oil–water separation by nanotechnology and environmental concerns / C. H. Lee et al. Environmental Science: Nano. 2017. Vol. 4, no. 3. P. 514–525.
DOI: https://doi.org/10.1039/c6en00505e.
50. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters / A. Patalano et al. MRS Energy & Sustainability. 2019. Vol. 6.
DOI: https://doi.org/10.1557/mre.2019.3.
51. Paulauskienė T., Jucikė I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22, no. 19. P. 14874–14881. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-4725-y.
52. The Use of Natural Sorbents for Spilled Crude Oil and Diesel Cleanup from the Water Surface / T. Paulauskienė et al. Water, Air, & Soil Pollution. 2014. Vol. 225, no. 6. DOI: https://doi.org/10.1007/s11270-014-1959-0.
53. Design of submicron structures with superhydrophobic and oleophobic properties on zinc substrate / L. Hao et al. Materials & Design. 2015. Vol. 85. P. 653–660. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.057.
54. Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding / I. Hejazi et al. Materials & Design. 2015. Vol. 86. P. 338–346. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.092.
55. HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/ superoleophilicity for durable oil/water separation / J. Du et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 573. P. 222–229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.064.
56. Magnetic textile with pH-responsive wettability for controllable oil/water separation / T. Yan et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 575. P. 155–165. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.083.
57. Yazdanshenas M. E., Shateri-Khalilabad M. One-Step Synthesis of Superhydrophobic Coating on Cotton Fabric by Ultrasound Irradiation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, no. 36. P. 12846–12854. DOI: https://doi.org/10.1021/ie401133q.
58. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents / D. Li et al. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, no. 1. P. 516–524. DOI: https://doi.org/10.1021/ie302288k .
59. Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers. Industrial Crops and Products. 2015. Vol. 76. P. 25–33.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06. 034.
60. Facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic glass-fiber fabric for water-in-oil emulsion separation / B. Xu et al. Textile Research Journal. 2018. Vol. 89, no. 13. P. 2674–2681. DOI: https://doi.org/10.1177/0040517518801189.

61. Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation / X. Bai et al. Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 210. P. 402–408. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.010.
62. Dashairya L., Barik D. D., Saha P. Methyltrichlorosilane functionalized silica nanoparticles-treated superhydrophobic cotton for oil–water separation. Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Vol. 16, no. 4. P. 1021–1032. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-018-00177-z.
63. Superhydrophobic/superoleophilic corn straw as an eco-friendly oil sorbent for the removal of spilled oil / X. Tan et al. Clean Technologies and Environmental Policy. 2020.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10098-019-01808-8.
64. Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method / N. Lv et al. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2018. Vol. 15, no. 5. P. 969. DOI: https://doi.org/10.3390/ijerph15050969.
65. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal / J. H. Lee et al. Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 289. P. 1–6. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.026.
66. Reduced graphene oxide-coated cottons for selective absorption of organic solvents and oils from water / H. Sun et al. RSC Advances. 2014. Vol. 4, no. 58. P. 30587. DOI: https://doi.org/10.1039/c4ra03208j.
67. A graphene coated cotton for oil/water separation / B. Ge et al. Composites Science and Technology. 2014. Vol. 102. P. 100–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.020.
68. Hoai N. T., Sang N. N., Hoang T. D. Thermal reduction of graphene-oxide-coated cotton for oil and organic solvent removal. Materials Science and Engineering: B. 2017. Vol. 216. P. 10–15. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.007.
69. Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation / T. Zhu et al. Materials & Design. 2017. Vol. 134. P. 342–351. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.071.
70. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents / G. Deschamps et al. Environmental Science & Technology. 2003. Vol. 37, no. 5. P. 1013–1015. DOI: https://doi.org/10.1021/es020061s.
71. Lee J. H., Kim D. H., Kim Y. D. High-performance, recyclable and superhydrophobic oil absorbents consisting of cotton with a polydimethylsiloxane shell. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. Vol. 35. P. 140–145. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.025.
72. Toyoda M., Aizawa J., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite. Desalination. 1998. Vol. 115, no. 2. P. 199–201. DOI: https://doi.org/10.1016/s0011-9164(98)00038-1.
73. Sykam N., Kar K. K. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. Materials Letters. 2014. Vol. 117. P. 150–152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.003.
74. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water / M. A. Riaz et al. RSC Advances. 2017. Vol. 7, no. 47. P. 29722–29731. DOI: https://doi.org/10.1039/c7ra02886e.
75. Iqbal M. Z., Abdala A. A. Oil spill cleanup using graphene. Environmental Science and Pollution Research. 2012. Vol. 20, no. 5. P. 3271–3279. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-012-1257-6.
76. Stewart D., Morrison I. M. Ft-ir spectroscopy as a tool for the study of biological and che-

mical treatments of barley straw. Journal of the Science of Food and Agriculture. 1992. Vol. 60, no. 4. P. 431–436.
DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740600405.
77. Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review / M. Nasrollahzadeh et al. Carbohydrate Polymers. 2020. Vol. 241. P. 116353.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116353.
78. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Loginova V. A. Peculiarities of the Adsorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Media by Modified Cellulose. Adsorption Science & Technology. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389–402. DOI: https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389.
79. Witek-Krowiak A., Szafran R. G., Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. Desalination. 2011. Vol. 265, no. 1-3. P. 126–134. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042
80. Ong P.-S., Ong S.-T., Hung Y.-T. Utilization of Mango Leaf as a Low-Cost Adsorbent for the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution. Asian Journal of Chemistry. 2013. Vol. 25, no. 11. P. 6141–6145. DOI: https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14290.
81. Benaïssa H., Elouchdi M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2007. Vol. 46, no. 7. P. 614–622. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006.
82. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb2+ from aqueous solutions / S. Liang et al. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170, no. 1. P. 425–429. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.078.
83. Mishra S., Maiti A. The efficiency of Eichhornia crassipes in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 24, no. 9. P. 7921–7937. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-016-8357-7.
84. Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in Alfalfa Biomass / K. J. Tiemann et al. Environmental Science & Technology. 1999. Vol. 33, no. 1. P. 150–154.
DOI: https://doi.org/10.1021/es9804722.
85. The use of sago waste for the sorption of lead and copper/ S.Y. Quek, D.A.J. Wase, C.F. Forster. Water S.A. 1998. Vol. 24, no 3. P. 251–256.
86. Removal of lead from solution by the non-viable biomass of the water fern Azolla filiculoides/ D. Sanyahumbi, J.R. Duncan, M. Zhao et al. Biotechnol. Lett. 1998. Vol.20. P. 745–747.
87. Iqbal M., Saeed A., Zafar S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd2+ and Pb2+ removal by mango peel waste. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 164, no. 1. P. 161–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.141.
88. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling / F. Pagnanelli et al. Chemical Engineering Science. 2003. Vol. 58, no. 20. P. 4709–4717.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.001.
89. Singh K. K., Talat M., Hasan S. H. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. Bioresource Technology. 2006. Vol. 97, no. 16. P. 2124–2130.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.016.
90. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse / O. Karnitz et al. Bioresource Technology. 2007. Vol. 98, no. 6. P. 1291–1297. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013.
91. Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors / K. Bethke et al. Advanced Functional

Materials. 2018. Vol. 28, no. 23. P. 1800409. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201800409.

92. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta. 2003. Vol. 485, no. 2. P. 221–232. DOI: https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00416-1.
93. Exhausted Tea Leaves – a low cost bioadsorbent for the removal of Lead (II) and Zinc (II) ions from their aqueous solution / B. Shrestha et al. Journal of Nepal Chemical Society. 2013. Vol. 30. P. 123–129. DOI: https://doi.org/10.3126/jncs.v30i0.9383.
94. Hameed B. H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 161, no. 23. P. 753–759. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.019.
95. Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Mitropoulos A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 189–190. P. 148–159. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.04.5
96. Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies / H. N. Bhatti et al. International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 150. P. 861–870. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.093.
97. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions / S. Sohni et al. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 132. P. 1304–1317. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151.
98. Gnanasekaran D. Green Biopolymers and Its Nanocomposites in Various Applications: State of the Art. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Singapore, 2019. P. 1–27. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-13-8063-1_1.
99. Evaluation of banana peel for treatment of arsenic contaminated water / S. Q. Memon et al. Proceedings of the 1st Technical Meeting of Muslim Water Researchers Cooperation. 2008. p. 105–109.
100. Removal of phosphate and chromium(vi) from liquids by an amine-crosslinked nano-Fe3O4 biosorbent derived from corn straw / H. Wang et al. RSC Advances. 2016. Vol. 6, no. 53. P. 47237–47248. DOI: https://doi.org/10.1039/c6ra06801d.

REFERENCES

1. Cisterna P. Biological Treatment by Active Sludge with High Biomass Concentration at Laboratory Scale for Mixed Inflow of Sunflower Oil and Saccharose. *Environments.* 2017. 4(4): 69. DOI: https://doi.org/10.3390/environments4040069.
2. Kumar R., Pal P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. 22(22): 17453–17464. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-5450-2.
3. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: II. Recent Illustrations and Experiences. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 1997. 2 (3): 374–381. DOI: https://doi.org/10.1515/jaots-1997-0301.
4. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*. 1995. 14 (2): 88–103. DOI: https://doi.org/10.1002/ep.670140212.
5. Haiming Z., Wanzheng M., Yan W. A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological

oxidation. *Archives of Environmental Protection*. 2015. 41(4): 33–39. DOI: https://doi.org/10.1515/aep-2015-0037.
6. Ince M., Kaplan İnce O. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*. 2017. 3(2): 10–19. DOI: https://doi.org/10.29132/ijpas.358199.
7. Levchuk I., Rueda Márquez J. J., Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. *Chemosphere*. 2018. 192: 90–104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101 .
8. Wołowiec M. et al. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review. *Minerals*. 2019. 9(8): 487. DOI: https://doi.org/10.3390/min9080487.
9. Sillanpää M. et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2018. 190: 54–71. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
10. G. Xue et al. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption / *Applied Surface Science*. 2017. 402: 53–60. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.050.
11. Ieamviteevanich P. et al. Carbon Nanofiber Aerogel/Magnetic Core–Shell Nanoparticle Composites as Recyclable Oil Sorbents. *ACS Applied Nano Materials*. 2020. 3(4): 3939–3950. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00818.
12. Ngu N.-T. et al. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples. *J. of Separation Science*. 2017. 41(1): 195–208. DOI: https://doi.org/10.1002/jssc.201700689.
13. Maltseva T. et al. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals / *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 997–1004. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9.
14. Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 6: 260–269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103.
15. Dzyazko Y. et al. Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review) *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2019. 235–253. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16.
16. Perlova O. et al. Anion Exchange Resin Modified with Nanoparticles of Hydrated Zirconium Dioxide for Sorption of Soluble U(VI) Compounds. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures and Their Applications*. Cham, 2018. 3–15. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1.
17. Ponomarova L. et al. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2018. 63–77. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4.
18. Myronchuk V. et al. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: Operation conditions. *Acta Periodica Technologica*. 2018. (49): 103–115. DOI: https://doi.org/10.2298/apt1849103m.
19. Zmievskii Y. et al. Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2017. 675–686. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_51.
20. Perlova O. et al. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyano ferrate(II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium(VI). *Applied Nanoscience*. 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
21. Myronchuk V. et al. Electrodialytic whey

demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 2019. 50: 163–171.
DOI: https://doi.org/10.2298/apt1950163m.

22. Perlova O. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Applied Nanoscience*. 2020. 10(12): 4591–4602. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1.
23. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment–A review. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 157(2-3): 277–296.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007.
24. Kyzas G., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials*. 2014. 7 (1): 333–364.
DOI: https://doi.org/10.3390/ma7010333.
25. Dzyazko, Y. and Ogenko, V. Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials. In Polysaccharides (eds Inamuddin, M.I. Ahamed, R. Boddula and T. Altalhi). 2021. DOI: https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16.
26. Dzyazko Y. et al. Nanoporous Biochar for Removal of Toxic Organic Compounds from Water. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2019. 209–224. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-1775 5-3_14.
27. Gibson L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J. of The Royal Society Interface*. 2012. 9(76): 2749–2766. DOI: https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0341 .
28. Jones R. L., Buchanan B. B., Gruissem W. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2015. 1280 p.
29. Lavoine N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012. 90 (2): 735–764.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
30. Thygesen A. et al. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibre. *Cellulose*. 2005. 12 (6): 563–576. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8.
31. Andersson S. et al. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (Picea abies). *Journal of Wood Science*. 2003. 49 (6): 531–537. DOI: https://doi.org/10.1007/s10086-003-0518-x.
32. Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K.C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. Lenzinger Berichte, 2011. 89 (118): 118-131. URL: https://www.researchgate.net/publication/266593566_Overview_on_native_cellulose_and_microcrystalline_cellulose_I_structure_studied_by_X-ray_diffraction_WAXD_Comparison_between_measurement_techniques.
33. Jiang Y. et al. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv. *Royal Society Open Science*. 2018. 5 (4): 171945.
DOI: https://doi.org/10.1098/rsos.171945.
34. Khandanlou R. et al. Synthesis and Characterization of Rice Straw/Fe3O4 Nanocomposites by a Quick Precipitation Method. *Molecules*. 2013. 18 (6): 6597–6607. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules18066597.
35. Liu Q. X., Yin Y. N., Lyu Y. B. Preparation and Properties of Straw Pulp Fiber/Magnetic Nano-Composites. *Advanced Materials Research*. 2013. 781: 2641–2644.
DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.2641.
36. Wan T. et al. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent. *J.of Applied Polymer Science*. 2013. 130 (5): 3404–3410.
DOI: https://doi.org/10.1002/app.39573.
37. Osman M. A., Atia M. R. A. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. *Rapid Prototyping Journal*. 2018. 24 (6): 1067–1075.

DOI: https://doi.org/10.1108/rpj-11-2017-0242.
38. Yao F. et al. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. *Industrial Crops and Products*. 2008. 28 (1): 63–72. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.007.
39. Xue Q. et al. Evaluation of pavement straw composite fiber on SMA pavement performances. *Construction and Building Materials*. 2013. 41: 834–843. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.120.
40. Wen R. et al. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings. *Journal of Energy Storage*. 2021. 36: 102420. DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102420.
41. Yang F. et al. Corn straw-derived biochar impregnated with α-FeOOH nanorods for highly effective copper removal. *Chemical Engineering Journal*. 2018. 348: 191–201. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.161.
42. Zhang J. et al. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu^{2+} on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw. *Biochemical Engineering Journal*. 2018. 130: 104–112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.018.
43. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3394219-rozliv-nafti-bila-beregiv-peru-viaviv-sa-udvici-bilsij-niz-vvazalosa.html
44. URL: https://lb.ua/tag/9337_razliv_nefti
45. URL: https://lb.ua/world/2015/08/07/313022_turetskoe_sudno_razlilo_neft_vblizi.html
46. URL: https://hromadske.ua/posts/u-kakhovskomu-stavsia-rozlyv-naftoproduktiv
47. Jasperse L. et al. Hypoxia and reduced salinity exacerbate the effects of oil exposure on sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus) reproduction. *Aquatic Toxicology*. 2019. 212: 175–185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.05.002.
48. Wang F. et al. In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom. *Langmuir*. 2014. 30 (5): 1281–1289. DOI: https://doi.org/10.1021/la403778e.
49. Lee C. et al.Water purification: oil–water separation by nanotechnology and environmental concerns. *Environmental Science: Nano*. 2017. 4(3): 514–525. DOI: https://doi.org/10.1039/c6en00505e.
50. Patalano A. et al. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters. *MRS Energy & Sustainability*. 2019. 6: 3. DOI: https://doi.org/10.1557/mre.2019.3.
51. Paulauskienė T., Jucikė I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. 22 (19): 14874–14881. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-4725-y.
52. Paulauskienė T. et al. The Use of Natural Sorbents for Spilled Crude Oil and Diesel Cleanup from the Water Surface. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2014. 225(6) DOI: https://doi.org/10.1007/s11270-014-1959-0.
53. Hao L. et al Design of submicron structures with superhydrophobic and oleophobic properties on zinc substrate. *Materials & Design*. 2015. 85: 653–660. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.057.
54. Hejazi I. et al. Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding. *Materials & Design*. 2015. 86: 338–346. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.092.
55. Du J. et al. HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/ superoleophilicity for durable oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. 573: 222–229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.064.
56. Yan T. et al. Magnetic textile with pH-responsive wettability for controllable oil/water

separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. 575: 155–165. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.083.
57. Yazdanshenas M. E., Shateri-Khalilabad M. One-Step Synthesis of Superhydrophobic Coating on Cotton Fabric by Ultrasound Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. 52 (36): 12846–12854. DOI: https://doi.org/10.1021/ie401133q.
58. Li D. et al. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. 52 (1): 516–524. DOI: https://doi.org/10.1021/ie302288k.
59. Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers. *Industrial Crops and Products*. 2015. 76: 25–33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015. 06.034.
60. Xu B. et al. Facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic glass-fiber fabric for water-in-oil emulsion separation. *Textile Research Journal*. 2018. 89 (13): 2674–2681. DOI: https://doi.org/10.1177/0040517518801189.
61. Bai X. et al. Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation. Separation and Purification Technology. 2019. 210: 402–408. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018. 08.010.
62. Dashairya L., Barik D. D., Saha P. Methyltrichlorosilane functionalized silica nanoparticles-treated superhydrophobic cotton for oil–water separation. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. 16 (4): 1021–1032. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-018-00177-z.
63. Tan X. et al. Superhydrophobic/superoleophilic corn straw as an eco-friendly oil sorbent for the removal of spilled oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s10098-019-01808-8.
64. Lva N. et al.Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. 15 (5): 969. DOI: https://doi.org/10.3390/ijerph15050969.
65. Lee J. et al. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal. *Chemical Engineering Journal*. 2016. 289: 1–6. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.026.
66. Sun H. et al. Reduced graphene oxide-coated cottons for selective absorption of organic solvents and oils from water. *RSC Advances*. 2014. 4(58): 30587. DOI: https://doi.org/10.1039/c4ra03208j.
67. Ge B. et al. A graphene coated cotton for oil/water separation. *Composites Science and Technology*. 2014. 102: 100–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.020.
68. Hoai N. T., Sang N. N., Hoang T. D. Thermal reduction of graphene-oxide-coated cotton for oil and organic solvent removal. *Materials Science and Engineering*. 2017. 216: 10–15. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.007.
69. T. Zhu et al. Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation. *Materials & Design*. 2017. 134: 342–351. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.071.
70. Deschamps G. et al. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. *Environmental Science & Technology*. 2003. 37 (5): 1013–1015. DOI: https://doi.org/10.1021/es020061s.
71. Lee J., Kim D., Kim Y. High-performance, recyclable and superhydrophobic oil absorbents consisting of cotton with a polydimethylsiloxane shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. 35: 140–145. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.025
72. Toyoda M., Aizawa J., Inagaki M. Sorption

and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite. *Desalination*. 1998. 115 (2): 199–201. DOI: https://doi.org/10.1016/s0011-9164(98)00038-1.
73. Sykam N., Kar K. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. *Materials Letters*. 2014. 117: 150–152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.003.
74. Riaz M. et al. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water. *RSC Advances*. 2017. 7 (47): 29722–29731. DOI: https://doi.org/10.1039/c7ra02886e.
75. Iqbal M., Abdala A. Oil spill cleanup using graphene. Environmental Science and Pollution Research. 2012. 20 (5): 3271–3279. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-012-1257-6.
76. Stewart D., Morrison I. M. Ft-ir spectroscopy as a tool for the study of biological and chemical treatments of barley straw. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1992. 60 (4): 431–436. DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740600405.
77. Nasrollahzadeh M. et al. Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2020. 241: 116353. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020. 116353
78. Nikiforova T., Kozlov V., Loginova V. Peculiarities of the Adsorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Media by Modified Cellulose. *Adsorption Science & Technology*. 2014. 32(5): 389–402. DOI: https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389.
79. Witek-Krowiak A., Szafran R. G., Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. 2011. 265 (1): 126–134. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042.
80. Ong P.-S., Ong S.-T., Hung Y.-T. Utilization of Mango Leaf as a Low-Cost Adsorbent for the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution. *Asian Journal of Chemistry*. 2013. 25 (11): 6141–6145. DOI: https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14290.
81. Benaïssa H., Elouchdi M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007. 46 (7): 614–622. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006.
82. Liang S. et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 170 (1): 425–429. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.078
83. Mishra S., Maiti A. The efficiency of Eichhornia crassipes in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. 24 (9): 7921–7937. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-016-8357-7.
84. K. Tiemann et al. Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in Alfalfa Biomass. *Environmental Science & Technology*. 1999. 33(1): 150–154. DOI: https://doi.org/10.1021/es9804722.
85. Quek, S., Wase, D., Forster, C. The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*. 1998. 24(3): 251–256.
86. Sanyahumbi D., Duncan J., Zhao M. et al. Removal of lead from solution by the non-viable biomass of the water fern Azolla filiculoides. *Biotechnol. Lett*. 1998. 20: 745–747.
87. Iqbal M., Saeed A., Zafar S. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. 164(1): 161–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.141
88. Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., & Toro L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium

modelling. *Chemical engineering science*. 2003. 58(20): 4709–4717.. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.001.
89. Singh K., Talat M., Hasan S. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresource Technology*. 2006. 97(16): 2124–2130. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.016.
90. Karnitz O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 2007. 98(6): 1291–1297. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013.
91. Bethke K. et al. Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors. *Advanced Functional Materials*. 2018. 28(23): 1800409. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201800409.
92. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2003. 485(2): 221–232. DOI: https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00416-1.
93. Shrestha B. et al. Exhausted Tea Leaves – a low cost bioadsorbent for the removal of Lead (II) and Zinc (II) ions from their aqueous solution. *Journal of Nepal Chemical Society*. 2013. 30. 123–129. DOI: https://doi.org/10.3126/jncs.v30i0.9383.
94. Hameed B. H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 161(2–3): 753–759. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.019.
95. Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Mitropoulos A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*. 2012. 189–190: 148–159. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045.
96. Bhatti H. N. Et. al. Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. 150: 861–870. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.093.
97. Sohni S. et al. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. 132. 1304–1317. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151.
98. Gnanasekaran D. Green Biopolymers and Its Nanocomposites in Various Applications: State of the Art. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. *Singapore*. 2019. 1: 27. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-13-8063-1_1.
99. Memon S. Q. et al. Evaluation of banana peel for treatment of arsenic contaminated water. *Proceedings of the 1st Technical Meeting of Muslim Water Researchers Cooperation*. 2008. 105–109.
100. H. Wang et al. Removal of phosphate and chromium(vi) from liquids by an amine-crosslinked nano-Fe3O4 biosorbent derived from corn straw. *RSC Advances*. 2016. 6(53): 47237–47248. DOI: https://doi.org/10.1039/c6ra06801d.

Стаття надійшла 11.06.2022.